

DE A 2147261
MAR 1973

Int. Cl.:

G02b, 5/22

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 42 h 34/08

 WEST GERMANY
 GROUP 237
 CLASS 350
 RECORDED

Offenlegungsschrift 2147 261

Aktenzeichen: P 21 47 261.7

Anmeldetag: 22. September 1971

Offenlegungstag: 29. März 1973

Ausstellungspriorität: —

BEST AVAILABLE COPY

Unionspriorität: —

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

19730U-A. A89.

DT-147261.. U15.

Agfa-Gevaert AG.

krsc.

G02b-05/22 (29-03-73)...

OPTICAL STEP FILTER - OR WEDGE FILTER USING
FLEXIBLE PLASTICS, CARRIER AND PROTECTIVE
FILM..

GEVA. 22-09-71.

A3-C1, A12-L2A.

2

47

*DT-2147261-Q.

PRODUCTION

The carrier film (1) is coated with a suitable adhesive and a coloured gelatine film, still in a pliable state, is laid on it and then formed into a wedge or stepped shape by pressure whilst moist. The range of thickness after pressing is 5-400 μ . The gelatine is then hardened by exposure to a formaldehyde atmos. in which the partial pressure of the formaldehyde is 5-250 Torr. The covering film (3) is then applied. Formaldehyde post hardening is pref. at room temp. using gas phase.



NEW

Optical wedge or step filter which consists of a flexible plastics carrier (1) for the wedge (2) of coloured gelatine whose optical density increases with its thickness either continuously as shown or in steps. The gelatine is covered in turn by a thin protective film (3).

USE

Exposure control of photo-copying machines etc.

ADVANTAGES

Simple mfr. process for a filter which is highly stable under adverse climatic conditions (heat and humidity).

SPECIFICALLY

The carrier film thickness is 60-500 μ and the protective film is 60-100 μ .

19730U

2147261

359/338

Optische Filter

Optische Filterscheiben aus eingefärbter Gelatine, seien es solche konstanter Dichte mit Stellen unterschiedlicher Dichte, z.B. Stufenfilter oder Filter kontinuierlich veränderlicher Dichte, sind seit langem bekannt.

Stufenfilter oder Filter kontinuierlich veränderlicher Dichte finden dabei Anwendung bei Belichtungsregelvorrichtungen photographischer Aufnahmegeräte. Dabei wird beispielsweise bei Lichtmessung durch das Objektiv, entsprechend der Empfindlichkeit des photographischen Materials, ein Stufenfilter mehr oder weniger weit vor das lichtmessende Element der Belichtungssteuerung geschwenkt, um die Filmempfindlichkeit bei der Lichtmessung zu berücksichtigen.

Ein anderes Anwendungsbeispiel, vorzugsweise für ein Filter kontinuierlich veränderlicher Dichte, besteht bei der Einstellung der Blendenwerte von Schmalfilmcameras. Hier kann eine Irisblende nur bis zu einem gewissen Wert verkleinert werden ohne daß Beugungserscheinungen auftreten. Eine weitere Schwächung des Aufnahmelichtes wird dann durch mehr oder weniger tiefes

Einschwenken eines Filters kontinuierlich veränderlicher Dichte vor diese kleinste einstellbare Blendenöffnung erzielt.

261

Zur Anfärbung des Kopierlichtes photographischer Kopierautomaten werden Stufenfilter, Filter kontinuierlich veränderbarer Dichte und Maximalfilter aus eingefärbter Gelatine verwendet.

Bei der Herstellung der Filter nach herkömmlichen Verfahren wird Gelatinelösung entsprechend eingefärbt und nur so viel Härter zugegeben, daß die Gießlösung für die Herstellung des Filters ausreichend lange verarbeitbar bleibt und darüberhinaus der Farbstoff keine Veränderung (Verfärbung) durch den Härter erfährt. Diese Einschränkungen führen zu einer Unterdosierung des Härters, es entstehen nur teilgehärtete Gelatinefilter.

Die Gelatine wird auf eine mit Trennmittel versehene Glasplatte gegossen und darüber eine Form gepreßt, durch die die Dicke der Filterschicht verändert wird, und das Filter dadurch den gewünschten Dichteverlauf erhält. Nach Abkühlung der Gelatine kann die Form entfernt werden.

Noch bevor die Gelatine gehärtet wird, wird bei keil- oder stufenförmigen Filtern zur Verbesserung der mechanischen Stabilisierung eine Gegenschicht aus transparenter Gelatine gegossen, so daß man ein planparalleles teilgehärtetes Filter nach Ablösung von der Glasplatte erhält.

Die so hergestellten teilgehärteten Gelatinefilter sind aufgrund der noch vorhandenen Hydrophililität nicht ausreichend widerstandsfähig gegen klimatische Einflüsse. Es wurde festgestellt, daß bei Wechsel- und Tropenklimatebeanspruchung nach kurzer Zeit Veränderungen der Filter auftreten, nämlich Schrumpfungen bis zu 20 %, Verwerfungen und lokale Verdickungen, die den Dichteverlauf stark beeinträchtigen.

Da ein Schutz der Filter vor Klimaeinflüssen, z.B. durch Glasplatten aufgrund der vorgegebenen Abmessungen nicht möglich ist, kommt es häufig zum Versagen der damit ausgerüsteten Baugruppen in automatischen Cameras. Eine Verwendung in Gebieten mit Tropenklima ist nicht möglich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde optische Filter mit einer gefärbten Gelatineschicht aufzufinden, die auf einfache Weise herstellbar sind und die auch unter extremen Feuchtigkeits- und Temperaturbedingungen formstabil sind.

Es wurde nun ein optisches Keilfilter mit einer auf einem Schichtträger angeordneten gefärbten Gelatineschicht gefunden, das aus einem flexiblen transparenten Schichtträger, einer gefärbten Gelatineschicht mit stufenförmig oder kontinuierlich ansteigender Schichtdicke und entsprechenden Dichteverlauf und einer flexiblen transparenten fest mit der gefärbten Gelatineschicht verbundenen Deckfolie besteht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen optischen Filters ist in der Figur dargestellt. Darin bedeutet 1 ein flexibler transparenter Schichtträger, 2 die gefärbte keilförmige Gelatineschicht und 3 die flexible transparente Deckfolie.

Als Schichtträger sind Folien aus Celluloseestern wie Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, Polycarbonat, vorzugsweise auf der Basis von Diphenylolpropan, Polyestern, insbesondere auf der Basis von Polyäthylenglykolterephthalat oder dimensionsstabile Träger aus anderen transparenten und flexiblen Polymeren geeignet. Die Schichtträger haben eine Dicke von 100-200 μm .

Die Filterschicht besteht aus gehärteter Gelatine mit einem darin gelösten oder feindispersierten Farbstoff oder Farbstoffgemisch. Geeignete Farbstoffe sind z.B. feinverteilter Silber, feinverteilter Ruß oder organische Farbstoffe oder Farbstoffgemische wie sie beispielsweise in den amerikanischen Patentschriften 2,622,026 und 2,954,349, in der deutschen Patentschrift 893,011 und in der deutschen Auslegeschrift 1,184,211 beschrieben sind.

Die Deckfolie besteht aus einer transparenten und flexiblen Folie aus Cellulose oder Cellulosederivaten wie Estern, insbesondere Celluloseacetat, Polyestern oder Polyolefinen wie Polypropylen oder Polyäthylen. Die Deckfolie hat vorzugsweise eine Dicke von 60 - 100 μ m.

Die erfindungsgemäßen optischen Filter werden wie folgt hergestellt:

Auf den Schichtträger aus den obengenannten Materialien, die vorzugsweise eine Haftschrift besitzen um die hydrophile Schicht der gefärbten Gelatine mit dem allgemein mehr hydrophoben Schichtträger fest zu verbinden, wird in üblicher Weise die gefärbte Gelatineschicht aufgebracht. Die Gießlösung für diese Filterschicht enthält vorzugsweise bereits eine geringe Menge an Härtungsmitteln wie z.B. Mucochlorsäure oder anorganische Härtungsmittel wie Chromalaun, um eine geringe Vorhärtung der Filterschicht zu erzielen. Danach wird die gefärbte Filterschicht einer vorzugsweise gesättigten Formaldehydatmosphäre ausgesetzt. Diese intensive Nachhärtung wird vorzugsweise bei Raumtemperatur und bei vermindertem Druck, vorzugsweise zwischen 10 und 50 Torr, insbesondere bei etwa 20 Torr durchgeführt. Die Zeit für diese Nachhärtung kann je nach dem gewünschten Härtegrad, der Temperatur und dem Partialdruck von Formaldehyd in weiten Grenzen schwanken. Im allgemeinen genügen Einwirkungszeiten zwischen 10 Stunden und mehreren Tagen. Bei einem Formaldehydpartialdruck von etwa 20 Torr und Raumtemperatur beträgt die Einwirkungszeit zur Erzielung eines ausreichenden Härtegrades etwa 2 Tage. Man erhält bei dieser Nachhärtung hochgehärtete relativ hydrophobe Gelatineschichten ausreichender mechanischer Stabilität. Von besonderem Vorteil ist, daß bei dem erfindungsgemäßen Härtungsverfahren mit einer schwachen Vorhärtung beim Vergießen der gefärbten Gelatineschicht und der Nachhärtung in einer Formaldehydatmosphäre eine Beeinflussung der Farbstoffe in der Filterschicht, die oft gegenüber Härtungsmitteln empfindlich sind, nicht oder nur in vernachlässigbarem Ausmaß auftritt.

Auf die so hergestellte und getrocknete Gelatineschicht wird die Deckfolie vorzugsweise durch Aufkaschieren selbstklebender Folien aufgebracht. Die Kaschierung verhindert den Verzug durch die ungleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Trägerfolie und Gelatine, da sich die Gelatineschicht zwischen den Teilen befindet.

Derartig hergestellte Filter zeigen bei Beanspruchungen im Wechsel- und Tropenklima keine Maßänderungen. Sie sind daher tropentauglich. Die Quellfähigkeit der so hergestellten Filter liegt im Kurzzeittest (Wasserlagerung bei 20°C über 10 Minuten) um 50 % niedriger, als die der nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Filter. Verformungen bei extremer Feuchtigkeit oder Temperatur, wie Schrumpfungen oder Verwerfungen treten nicht auf.

Beispiel 1

Auf einen 150 µm dicken Träger aus Polyäthylenglykolderephthalat wird in zwei Aufträge eine Haftschrift gemäß Beispiel 7 der französischen Anmeldung 1,455,785 aufgebracht:

Zusammensetzung der 1. Antragslösung

- 8 g eines Polyesters aus Isophthalsäure und Äthylenglykol nach Herstellungsbeispiel 8 aus der französischen Patentschrift 1,455,785
- 92 g 1,2-Dichloräthan

Zusammensetzung der 2. Antragslösung

- 10 g Gelatine
- 50 g Wasser
- 1 g Maleinsäure
- 615 ml Methanol
- 145 ml Butanol
- 140 ml Aceton
- 4 g Cellulosenitrat (K-Wert 30)
- 50 ml Methylglykol

Auf den substrierten Schichtträger wird eine neutral grau eingefärbte Gelatinefilterschicht aus einer Gießlösung vorwiegend mit einer Viskosität von 14 cp (40°C), die wie folgt aufgebaut

A-G 876

309813/0120

2147261

6

2147261

ist, aufgetragen:

- 10 Gew.% Gelatine Fp 35°C
- 2 Gew.% wäßrige 5 %ige Chromalaumlösung
- 0,1 Gew.% Raschit
- 3,0 Gew.% eines schwarzen Farbstoffs oder schwarzen Farbstoffgemisches, wie z.B. in den obenerwähnten Patentschriften beschrieben,
- 84,9 Gew.% Wasser

Der Farbstoffanteil richtet sich nach der Dichte des herzustellenden Filters. Bei Veränderungen des Farbstoffanteiles wird der Anteil des Wassers entsprechend variiert.

Auf die noch flüssige Gelatineschicht wird eine kreisrunde Keilform, die dem Filter einen entsprechenden Dichteverlauf vorgibt aufgedrückt. Nach Erstarrung der Gelatine wird die Form abgenommen und bei Raumtemperatur in Umluft getrocknet.

Beispiel 2

Auf eine 200/μ starke Folie aus Cellulosetriacetat wird eine Haftschrift folgender Zusammensetzung angetragen:

- 12 g Gelatine
- 25 ml Wasser
- 4 g Phthalsäure
- 0,9 g Glyoxal
- 11 g eines Celluloseacetates mit 56,0 % Essigsäure und einem K-Wert von 70
- 177 ml Methanol
- 770 ml Aceton

Das Aufbringen der Gelatineschicht erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben.

Das so hergestellte Filter wird nun in einem Vakuumschrank bei Raumtemperatur und einem Partialdruck von 20 Torr Formaldehyd 18 Stunden lang nachgetrocknet.

Nach der Lagerung hat die Gelatine den Rundkeilfilter an der dünnsten Stelle eine Dicke von $5,0 \mu\text{m}$ und an der dicksten eine von $250 \mu\text{m}$. Dieser Schichtdickenbereich entspricht einem Filterdichtebereich von 0,10 bis 3,00. Auf die Filterschicht wird nun eine Klebfolie aus Celluloseacetat aufgebracht, die das Filter vollständig bedeckt.

Zur Prüfung der Formstabilität wird das Filter im Wechselklima nach DIN 50016 über 1000 Stunden gelagert. Darüber hinaus wird eine Beanspruchung im Dauertropenklima bei 40°C und 93 % r.F. über weitere 1000 Stunden vorgenommen. Nach Lagerung konnten keinerlei Form- oder Dichteänderungen beobachtet werden.

Zum Vergleich wird ein ähnliches Rundkeilfilter auf konventionellem Wege durch Auftragen der gleichen Filterschicht auf eine Glasplatte, Formen des Filters und Auftragen einer reinen Gelinlösung zur Herstellung eines planparallelen Filters hergestellt. Lagert man ein solches Filter unter den obigen Bedingungen, treten so starke Verwerfungen und Dichteänderungen auf, daß das Filter nicht mehr brauchbar ist.

Patentansprüche

1. Optisches Keilfilter mit einer auf einem Schichtträger aufgebracht gefärbten Gelatineschicht, bestehend aus einem flexiblen Schichtträger, einer gefärbten Gelatineschicht mit stufenförmig oder kontinuierlich ansteigender Schichtdicke und entsprechendem Dichteverlauf und einer flexiblen transparenten fest mit der gefärbten Gelatineschicht verbundenen Deckfolie.
2. Keilfilter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schichtträger eine Dicke von 60 - 500 μ m und die Deckfolie eine Dicke von 60 - 100 μ m besitzt.
3. Verfahren zur Herstellung von optischen Keilfiltern mit einer auf einem Schichtträger angeordneten gefärbten Gelatineschicht, dadurch gekennzeichnet, daß auf einen flexiblen transparenten Schichtträger, der mit einer Haftschrift versehen ist, eine gefärbte Gelatineschicht aufgetragen wird, auf die noch feuchte Gelatineschicht eine Keilform gepreßt wird, wobei kontinuierliche oder stufenförmige Schichtänderungen in dem Bereich zwischen 5 und 400 μ m entstehen, Härtung der geformten Filterschicht in einer Formaldehydatmosphäre mit einem Partialdruck von 5 - 250 Torr Formaldehyd und Aufbringen einer Deckfolie auf die gehärtete Filterschicht.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachhärtung mit Formaldehyd bei Zimmertemperatur in der Gasphase durchgeführt wird.

3-1973

2147261

-9-

42-h

34-08

AT: 22.09.71

OT: 29.03.73

